

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001295091
PUBLICATION DATE : 26-10-01

APPLICATION DATE : 07-04-00
APPLICATION NUMBER : 2000106411

APPLICANT : TDK CORP;

INVENTOR : YAJIMA KOICHI;

INT.CL. : C25D 3/38 C23C 28/00 C25D 5/26 C25D 7/00 H01F 1/08 H01F 41/02

TITLE : SURFACE-TREATING METHOD AND METHOD FOR MANUFACTURING MAGNET

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a magnet with a highly adhesive protective film deposited thereon and excellent in resistance to corrosion and heat and to provide a surface-treating method for depositing the protective film excellent in adhesion on the surface of a material such as a rare-earth magnet where it is difficult to deposit a protective film.

SOLUTION: The surface of a magnet containing rare-earth elements is electroplated by the use of a copper plating solution containing at least a copper salt compound, a phosphorus compound, an aliphatic phosphonic acid compound and a hydroxide to deposit a first protective film consisting of a copper coating film, and then a second protective film is deposited on the first protective film to manufacture the permanent magnet.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-295091
(P2001-295091A)

(43) 公開日 平成13年10月28日 (2001. 10. 26)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーム ⁷ (参考)
C 2 5 D 3/38		C 2 5 D 3/38	4 K 0 2 3
C 2 3 C 28/00		C 2 3 C 28/00	A 4 K 0 2 4
C 2 5 D 5/28		C 2 5 D 5/28	J 4 K 0 4 4
7/00		7/00	K 5 E 0 4 0
H 0 1 F 1/08		H 0 1 F 1/08	B 5 E 0 6 2

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-106411(P2000-106411)

(22) 出願日 平成12年4月7日 (2000. 4. 7)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 八田 誠厚

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 矢島 弘一

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 100097180

弁理士 前田 均 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理方法および磁石の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 密着性に優れた保護膜が成膜され、耐食性および耐熱性に優れた磁石を製造する方法と、たとえば希土類磁石などのように、保護膜の形成が困難な素材の表面に、密着性に優れた保護膜を形成するための表面処理方法とを提供すること。

【解決手段】 希土類を含む磁石の表面に、銅塩化合物、リン化合物、脂肪族ホスホン酸化合物、水酸化塩を少なくとも含む銅メッキ液を用いて電解メッキを行い、銅酸膜から成る第1保護膜を成膜する工程と、前記第1保護膜の表面に、第2保護膜を成膜する工程とを有する永久磁石の製造方法。

(2)

特開2001-295091

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 希土類を含む磁石の表面に、銅塩化合物、リン化合物、脂肪族ホスホン酸化合物、水酸化塩を少なくとも含む銅メッキ液を用いて電解メッキを行い、銅被膜から成る第1保護膜を成膜することを特徴とする磁石の表面処理方法。

【請求項2】 所定方向に負の膨張係数を持つ素材の表面に、銅塩化合物、リン化合物、脂肪族ホスホン酸化合物、水酸化塩を少なくとも含む銅メッキ液を用いて電解メッキを行い、銅被膜から成る第1保護膜を成膜すること

【請求項3】 希土類を含む磁石の表面に、銅塩化合物、リン化合物、脂肪族ホスホン酸化合物、水酸化塩を少なくとも含む銅メッキ液を用いて電解メッキを行い、銅被膜から成る第1保護膜を成膜する工程と、前記第1保護膜の表面に、第2保護膜を成膜する工程とを有する磁石の製造方法。

【請求項4】 所定方向に負の膨張係数を持つ磁石の表面に、銅塩化合物、リン化合物、脂肪族ホスホン酸化合物、水酸化塩を少なくとも含む銅メッキ液を用いて電解メッキを行い、銅被膜から成る第1保護膜を成膜する工程と、

前記第1保護膜の表面に、第2保護膜を成膜する工程とを有する磁石の製造方法。

【請求項5】 前記第2保護膜が、金属メッキ膜である請求項3または4に記載の磁石の製造方法。

【請求項6】 前記第1保護膜の上に、ピロリン酸銅メッキ浴または青化銅メッキ浴により、銅被膜を形成することにより、前記第2保護膜を成膜する請求項3または4に記載の磁石の製造方法。

【請求項7】 前記第1保護膜の上に、ピロリン酸銅メッキ浴または青化銅メッキ浴により、他の銅被膜を形成し、この銅被膜の表面に金属メッキ膜を形成することにより、前記第2保護膜を成膜する請求項3または4に記載の磁石の製造方法。

【請求項8】 前記第2保護膜は、樹脂被膜である請求項3または4に記載の磁石の製造方法。

【請求項9】 前記磁石が、R（ただし、RはYを含む希土類元素の一種以上）、FeおよびBを含むR-Fe-B系希土類磁石である請求項3～8のいずれかに記載の磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面処理方法および磁石の製造方法に係り、さらに詳しくは、密着性に優れた保護膜が成膜され、耐食性および耐熱性に優れた磁石を製造する方法と、たとえば希土類磁石などのように、保護膜の形成が困難な素材の表面に、密着性に優れた保護膜を形成するための表面処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】高性能な永久磁石として、粉末冶金法によるSm-Co系希土類永久磁石が製造されている。しかしながら、この永久磁石は、原料として高価なSmおよびCoを使用することから、高価であるという課題を有する。

【0003】希土類の中では、原子量が小さい希土類元素、たとえばセリウム（Se）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）は、サマリウム（Sm）よりも豊富に存在し、価格が比較的安い。また、鉄（Fe）も安価である。

【0004】そこで、近年、比較的安価な原料を用い、Sm-Co系希土類永久磁石と同等以上の磁気性能を有するNd-Fe-B系希土類永久磁石が開発され、実用化されている。

【0005】ところが、この永久磁石は、主成分として酸化され易い希土類元素と鉄とを含有するために、耐食性が比較的低く、性能の劣化およびばらつきなどが課題となっている。

【0006】そこで、この種の希土類（R）永久磁石の耐食性を改善するために、種々の方法が提案されている。たとえば特開昭60-54406号公報では、R-Fe-B系永久磁石の表面に耐酸化性のメッキ被膜を施すことで、表面に生成する酸化物を抑制している。この公報に示す技術では、具体的には、Cu+Niメッキが用いられ、Cu下地として青化銅液を使用している。このような処理を行った永久磁石は、耐酸化性に優れ、磁気回路等に組み込んだ場合に、出力特性の安定化および信頼性の向上にきわめて有効である。

【0007】また、特開平1-286407号公報では、R-Fe-B系永久磁石に、溶存酸素を抜いた水溶液を用いたアルカリ性浴中（具体的には、ピロリン酸銅メッキを使用）にて電解メッキを行い、磁石の表面にメッキを行っている。この場合、磁石表面に密着性の良いメッキ膜が形成され、耐食性に優れ、且つ磁気特性においても劣らない磁石を得ることが可能である。

【0008】さらに、特開平8-3763号公報では、磁石の表面に無電解Cuメッキ、電気Cuメッキ、電気Ni-P合金メッキを順次行い、メッキ被膜を多層膜にすることで、R-Fe-B系永久磁石の耐食性を著しく向上させることができる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】メッキ浴として、上述した特開昭60-54406号公報では青化銅を用い、特開平1-286407号公報ではピロリン酸銅を使用している。ピロリン酸銅を用いたメッキは、特にバレルメッキ法において、Cuよりイオン化傾向の大きいR-Fe-B系永久磁石が被膜により溶解し、代わってメッキ液中の銅イオンが還元されてしまう。このため、R-Fe-B系磁石の表面に金属として析出する置換析出反応により銅が膜として成膜しない。

(3)

特開2001-295091

3

【0010】また、青化銅を用いたメッキでは、成膜はするが膜と素体との密着性が弱い。従って、青化銅の電解Cuメッキ上に金属メッキを施したCu+金属メッキでは、素体とメッキ膜の密着性の悪い被膜となる。また、青化銅メッキ液は、何らかの防止策を講じなければ、環境に悪影響を与えるおそれがある。

【0011】また、特開平8-3763号公報では、無電解Cuメッキを用いているが、無電解Cuメッキは、メッキ中に水素が発生する。Nd-Fe-B系永久磁石は、水素により脆化する性質があり、メッキ中に発生する水素ガスによって素材の破壊が起こり、封孔性の良いメッキ膜を得ることができない。また、同様の理由により膜の密着性が弱い。従って、無電解Cuメッキ上に金属メッキを施した場合も、耐食性に課題があると共に、素体とメッキ膜との密着性の良い被膜を得ることはできない。

【0012】さらに、Nd-Fe-B系永久磁石は、他の永久磁石と異なり、C軸と垂直な方向に負の膨張係数を持ち、温度の上昇と共に収縮する傾向にある。このために、従来方法で成膜されたメッキ膜で被覆された永久磁石は、磁石とメッキ膜の膨張係数の違いから、温度変化により磁気特性の劣化を引き起こし耐熱性に問題があった。

【0013】本発明は、このような実状に鑑みてなされ、密着性に優れた保護膜が成膜され、耐食性および耐熱性に優れた磁石を製造する方法と、たとえば希土類磁石などのように、保護膜の形成が困難な素材の表面に、密着性に優れた保護膜を形成するための表面処理方法とを提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、密着性に優れた保護膜が成膜され、耐食性および耐熱性に優れた磁石について鋭意検討した結果、特定組成のメッキ液を用いて電解メッキを行うことにより、保護膜の形成が困難な磁石などの素材の表面に、密着性に優れた保護膜を形成することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0015】すなわち、本発明に係る磁石の表面処理方法は、希土類を含む磁石の表面に、銅塩化合物、リン化合物、脂肪族ホスホン酸化合物、水酸化塩を少なくとも含む銅メッキ液を用いて電解メッキを行い、銅被膜から成る第1保護膜を成膜することを特徴とする。

【0016】また、本発明に係る素材の表面処理方法は、所定方向に負の膨張係数を持つ素材の表面に、銅塩化合物、リン化合物、脂肪族ホスホン酸化合物、水酸化塩を少なくとも含む銅メッキ液を用いて電解メッキを行い、銅被膜から成る第1保護膜を成膜することを特徴とする。

【0017】本発明に係る素材の表面処理方法が適用される素材としては、特に限定されないが、R-Fe-B

4

系永久磁石の場合に効果大きい。また、Tb-Fe系磁歪材などにも適用が可能である。

【0018】本発明の第1の観点に係る磁石の製造方法は、希土類を含む磁石の表面に、銅塩化合物、リン化合物、脂肪族ホスホン酸化合物、水酸化塩を少なくとも含む銅メッキ液を用いて電解メッキを行い、銅被膜から成る第1保護膜を成膜する工程と、前記第1保護膜の表面に、第2保護膜を成膜する工程とを有する。

【0019】本発明の第2の観点に係る磁石の製造方法は、所定方向に負の膨張係数を持つ磁石の表面に、銅塩化合物、リン化合物、脂肪族ホスホン酸化合物、水酸化塩を少なくとも含む銅メッキ液を用いて電解メッキを行い、銅被膜から成る第1保護膜を成膜する工程と、前記第1保護膜の表面に、第2保護膜を成膜する工程とを有する。

【0020】前記第2保護膜としては、特に限定されず、金属メッキ膜であっても良い。または、第2保護膜は、前記第1保護膜の上に、硫酸銅メッキ浴、ピロリン酸銅メッキ浴または青化銅メッキ浴により形成された銅被膜でも良い。さらにまた、第2保護膜は、前記第1保護膜の上に、硫酸銅メッキ浴、ピロリン酸銅メッキ浴または青化銅メッキ浴により、他の銅被膜を形成し、この銅被膜の表面に金属メッキ膜を形成した多層膜でも良い。さらにまた、第2保護膜は、樹脂被膜でも良い。

【0021】本発明の方法が適用される磁石としては、特に限定されないが、R（ただし、RはYを含む希土類元素の一種以上）、FeおよびBを含むR-Fe-B系希土類磁石である場合に、特に効果大きい。R-Fe-B系希土類磁石の代表例が、Nd-Fe-B系希土類磁石である。

【0022】本発明の方法において、第1保護膜を形成するための銅メッキ浴は、銅として10~20g/リットルを含有し、リンとして2~6g/リットルを含有している銅メッキ浴が望ましい。

【0023】本発明の製造方法により得られる永久磁石の具体的な用途としては、特に限定されないが、自動車・産業機械などの、使用条件として耐熱性および耐温度変化性を要求される部品、または部品の製造過程で耐熱性を要求される（例えば磁石を樹脂モールドングする等）部品などとして好適に用いられる。また、本発明の製造方法により得られる永久磁石は、形状が特に薄いや、重畳に対する比表面積が大きい場合でも、良好な磁気特性を有する。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明を、実施形態に基づき説明する。本実施形態では、耐食性および耐熱性に優れた永久磁石の製造方法について説明する。

【0025】永久磁石

本実施形態において、保護膜が表面に形成される永久磁石は、R（ただし、RはYを含む希土類元素の一種以

(4)

特開2001-295091

5

上)。FeおよびBを含むR-Fe-B系希土類磁石である。

【0026】R、FeおよびBの含有量は、5.5原子% \leq R \leq 30原子%、42原子% \leq Fe \leq 90原子%、2原子% \leq B \leq 28原子%、であることが好ましい。

【0027】特に永久磁石体を焼結法により製造する場合、下記の組成であることが好ましい。希土類元素Rとしては、Nd、Pr、Ho、Tbのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La、Sm、Ce、Gd、Er、Eu、Pm、Tm、Yb、Yのうち1種以上を含むものが好ましい。なお、Rとして2種以上の元素を用いる場合、原料としてミッシュメタル等の混合物を用いることもできる。

【0028】Rの含有量は、5.5～30原子%であることが好ましい。Rの含有量が少なすぎると、磁石の結晶構造が α -鉄と同一構造の立方晶組織となるため、高い保持力(iHc)が得られず、多すぎると、Rリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(Br)が低下する。

【0029】Feの含有量は42～90原子%であることが好ましい。Feの含有量が少なすぎると、Brが低下し、多すぎると、iHcが低下する。

【0030】Bの含有量は、2～28原子%であることが好ましい。Bの含有量が少なすぎると、磁石の結晶構造が菱面体組織となるためiHcが不十分であり、多すぎると、Bリッチな非磁性相が多くなるため、Brが低下する。

【0031】なお、Feの一部をCoで置換することにより、磁気特性を損うことなく温度特性を改善することができる。この場合、Co置換量がFeの50%を超えると磁気特性が劣化するため、Co置換量は50%以下とすることが好ましい。

【0032】また、R、FeおよびBの他、不可逆的不純物として、Ni、Si、Al、Cu、Ca等が全体の3原子%以下含有されていてもよい。

【0033】さらに、Bの一部を、C、P、S、Cuのうちの1種以上で置換することにより、生産性の向上および低コスト化が実現できる。この場合、置換量は全体の4原子%以下であることが好ましい。また、保磁力の向上、生産性の向上、低コスト化のために、Al、Ti、V、Cr、Mn、Bi、Nb、Ta、Mo、W、Sb、Ge、Sn、Zr、Ni、Si、Hf等の1種以上を添加してもよい。この場合、添加量は総計で10原子%以下とすることが好ましい。

【0034】本実施形態における永久磁石は、実質的に正方晶系の結晶構造の主相を有する。この主相の粒径は、1～100 μ m程度であることが好ましい。そして、通常、体積比で1～50%の非磁性相を含むものである。

【0035】上記のような永久磁石体は、以下に述べる

6

ような焼結法により製造されることが好ましい。まず、所望の組成の合金を铸造し、インゴットを得る。得られたインゴットをスタンプミル等により粒径10～100 μ m程度に粗砕し、次いで、ボールミル等により0.5～5 μ m程度の粒径に微砕する。

【0036】得られた粉末を、好ましくは磁場中にて成形する。この場合、磁場強度は790kA/m以上、成形圧力は、100～500MPa程度であることが好ましい。

【0037】得られた成形体を、1000～1200℃で0.5～5時間焼結し、急冷する。なお、焼結雰囲気は、Arガス等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。その後、好ましくは不活性ガス雰囲気中で、500～900℃にて1～5時間、熱処理(時効処理)を行う。このようにして製造された永久磁石は、たとえばRがNdである場合に、特に磁気特性に優れるが、C軸と垂直な方向に負の膨張係数を有することが知られている。この永久磁石の表面に、以下に示す方法により保護膜を形成する。

【0038】保護膜の形成

まず、磁石の表面に、銅塩化合物、リン化合物、脂肪酸ホスホン酸化合物、水酸化塩を少なくとも含む銅メッキ液を用いて電解メッキを行い、銅被膜から成る第1保護膜を成膜する。

【0039】銅塩化合物としては、特に限定されないが、たとえば硫酸銅、ピロリン酸銅、塩化銅、ホスホン酸銅などが例示される。リン化合物としては、特に限定されないが、たとえばリン酸銅、ピロリン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カルシウムなどが例示される。脂肪酸ホスホン酸化合物としては、特に限定されないが、たとえばホスホン酸有機化合物、ホスホン酸アルカリ金属化合物、ホスホン酸遷移金属化合物が例示される。水酸化塩としては、特に限定されないが、たとえば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどが例示される。

【0040】第1保護膜を形成するための銅メッキ浴は、銅として10～20g/リットルを含有し、リンとして2～6g/リットルを含有している水溶液が望ましい。また、この銅メッキ浴は、脂肪酸ホスホン酸化合物として10～20g/リットルを含有し、水酸化塩として50～100g/リットルを含有する。また、この銅メッキ浴には、光沢剤が、0～10ミリリットル/リットルの範囲で含まれていても良い。光沢剤としては、特に限定されないが、たとえば有機化合物、アミノ酸化合物、ホスホン酸化合物などが例示される。

【0041】この銅メッキ浴のpHは、好ましくは8～12、さらに好ましくは9.5～10.5である。また、メッキ浴の温度は、好ましくは55～65℃である。メッキの手法は、特に限定されないが、バレルメッキ法が好ましい。メッキ時の電流密度は、特に限定され

(5)

特開2001-295091

7

8

ないが、 $0 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ 程度が好ましく、この銅メッキにより成膜される第1保護膜の厚みは、 $0.1 \sim 15.0 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。第1保護膜の厚みが小さすぎると、本発明の作用効果が小さく、厚すぎると、経済的でない。このようにして形成された第1保護膜は、メッキ時に磁石素材に対して置換反応が起こりにくく、密着性の良い膜である。

【0042】第1保護膜が形成された永久磁石の表面には、次に、第2保護膜が形成される。第2保護膜としては、特に限定されないが、本実施形態では、電解ニッケルメッキ膜、またはピロリン酸銅メッキ膜および電解ニッケルメッキ膜との多層膜で構成される。

【0043】電解ニッケルメッキ膜を形成する場合には、バレルメッキ法を用いることが好ましく、そのメッキ浴としては、下記の組成のメッキ浴を用いることが好ましい。このメッキ浴には、スルファミン酸ニッケルを $150 \sim 500 \text{ g/リットル}$ 、臭化ニッケルを $1 \sim 10 \text{ g/リットル}$ 、酢酸を $30 \sim 50 \text{ g/リットル}$ 、光沢剤を $0 \sim 6 \text{ ミリリットル/リットル}$ 含むことが好ましい。このメッキ浴のpHは、好ましくは $3.5 \sim 6.0$ さら

に好ましくは $4.0 \sim 5.0$ であり、その温度は、好ましくは $40 \sim 50^\circ\text{C}$ である。

【0044】ピロリン酸銅メッキ膜を形成する場合には、バレルメッキ法を用いることが好ましく、そのメッキ浴としては、下記の組成のメッキ浴を用いることが好ましい。このメッキ浴には、ピロリン酸銅3水和物を $60 \sim 110 \text{ g/リットル}$ 、ピロリン酸カリウムを $200 \sim 500 \text{ g/リットル}$ 、アンモニアを $1 \sim 7 \text{ g/リットル}$ 、光沢剤を $0 \sim 5 \text{ ミリリットル/リットル}$ 含むことが好ましい。このメッキ浴のpHは、好ましくは $8.0 \sim 11.0$ さら

に好ましくは $8.5 \sim 9.5$ であり、その温度は、好ましくは $50 \sim 60^\circ\text{C}$ である。

【0045】第2保護膜の膜厚は、第1保護膜の厚みの $0.1 \sim 1.5$ 倍程度であることが好ましい。

【0046】第1保護膜および第2保護膜が形成された本実施形態に係る永久磁石は、保護膜の密着性に優れ、

耐食性および耐熱性が向上する。

【0047】なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。たとえば、本発明では、第2保護膜としては、上述したメッキ膜に限らず、樹脂膜や塗装膜などであっても良い。

【0048】

【実施例】以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

【0049】実施例1

粉末冶金法によって作成した $14\text{Nd}-1\text{Dy}-7\text{B}-78\text{Fe}$ （数字は原子比）の組成をもつ焼結体を、 Ar 雰囲気中で 600°C にて2時間、熱処理を施し、 $56 \times 40 \times 8 \text{ (mm)}$ の大きさに加工し、さらにバレル研磨処理により面取りを行なって永久磁石素体を得た。

【0050】次いでこの永久磁石素体のサンプルを、アルカリ性脱脂液で洗浄後、硝酸溶液にて表面の活性化を行い、良く水洗した後、以下の様にメッキを行い、まず、永久磁石素体の表面に第1保護膜を形成した。

【0051】第1保護膜を形成するためのメッキ浴としては、下記の表1に示す特殊調合メッキ浴を用いた。銅塩化合物としては、塩化銅を用い、リン化合物としては、リン酸カリウムを用い、脂肪族ホスホン酸化合物としてはホスホン酸有機化合物を用い、光沢剤としては有機化合物を用いた。メッキ電流密度は、平均して 1 A/dm^2 以下であった。得られた第1保護膜の膜厚は $5 \mu\text{m}$ であった。

【0052】次に、第1保護膜の表面に、第2保護膜として、電解ニッケルメッキ膜を形成した。電解ニッケルメッキ膜は、表1に示す電解ニッケルメッキ浴を用いて行った。電解ニッケルメッキ膜の膜厚は、 $5 \mu\text{m}$ であった。

【0053】

【表1】

(6)

特開2001-295091

9

10

電解Niメッキ浴	ピロリン酸銅メッキ浴	苛性銅メッキ浴	特殊調合メッキ浴
スルファミン酸Ni 380g/L	ピロリン酸銅3水和物 85g/L	苛性銅 28g/L	亜塩化銅、リン化合物、 防錆剤ホスホン 酸化合物等の水溶液 333ml/L
臭化Ni 5g/L	ピロリン酸カリウム 300g/L	苛性ナトリウム 35g/L	水酸化カリウム 75g/L
硝酸 40g/L	アンモニア 3ml/L	炭酸ナトリウム	充沢剤 2.5ml/L
充沢剤 1ml/L	充沢剤 0.3ml/L	ロシエル器 45g/L	
PH4.0~5.0	PH8.5~9.5	PH12~13	PH9.5~10.5
温度40~50℃	温度50~60℃	温度60~65℃	温度55~65℃
パレルメッキ法	パレルメッキ法	パレルメッキ法	パレルメッキ法

【0054】このようにして得られた実施例1に係るNd-Fe-B系磁石を、300℃の恒温槽に1時間以上放置し加熱した後、室温まで自然冷却した。こうして一度加熱した磁石と、全く加熱していない磁石との双方を、飽和状態まで磁化し総磁束を測定し、総磁束の低下率（特性低下率）を調べた。特性低下率は、下記の表2に示すように、0.01%であった。

【0055】また、実施例1に係るNd-Fe-B系磁石の表面に、10mmの幅で深さ30~40μm、長さ20~30mmの切れ目を2本平行にいれて、切れ目の片端を同様の深さの切れ目で結んで、その部分から垂直*

*にメッキ膜のみを引き剥がした場合の引き剥がし力を測定した。引き剥がし力は、表2に示すように、50MPa以上であった。

【0056】さらに、実施例1に係るNd-Fe-B系磁石を、P. C. T.（プレッシャー・クッカーテスト：120℃、100%RH、2atm）にて耐食性テストをしたところ、表2に示すように、20個のサンプルについて、サビまたはフクレなどの発生はなかった。

【0057】

【表2】

メッキ条件		300℃加熱後の特性 低下率(%) (耐食性)	引き剥がし力(密着性) (MPa)	耐食性 (P.C.T試験 後の状態)
実施例1	5+5μm	0.01	>50	サビ、フクレ無し
実施例2	10+5μm	0.01	>50	サビ、フクレ無し
実施例3	1+4+5μm	0	>50	サビ、フクレ無し
実施例4	1+8+5μm	0	>50	サビ、フクレ無し
比較例1	5+5μm	1.0	20	フクレ発生
比較例2	10+5μm	1.0	20	フクレ発生
比較例3	15μm	4	15	サビ、フクレ無し

【0058】実施例2

第1保護膜の膜厚を10μmとした以外は、実施例1と

同様にして保護膜を持つ永久磁石を製造し、同様な試験を行った。結果を表2に示す。

(7)

特開2001-295091

11

12

【0059】実施例3

第1保護膜の膜厚を1μmとし、その表面に第2保護膜として、4μmのピロリン酸銅メッキ膜と5μmの電解ニッケルメッキ膜との多層膜を形成した以外は、実施例1と同様にして保護膜を持つ永久磁石を製造し、同様な試験を行った。結果を表2に示す。なお、ピロリン酸銅メッキ膜を形成するためのメッキ浴は、表1に示すピロリン酸銅メッキ浴を用いた。

【0060】実施例4

4μmのピロリン酸銅メッキ膜を9μmのピロリン酸銅メッキ膜とした以外は、実施例3と同様にして保護膜を持つ永久磁石を製造し、同様な試験を行った。結果を表2に示す。

【0061】比較例1

第1保護膜を形成するためのメッキ浴として、表1に示す青化銅メッキ浴を用い、5μmの青化銅メッキ膜を形成し、その表面に、第2保護膜として5μmの電解ニッケルメッキ膜を形成した以外は、実施例1と同様にして保護膜を持つ永久磁石を製造し、同様な試験を行った。結果を表2に示す。

【0062】比較例2

5μmの青化銅メッキ膜の代わりに10μmの青化銅メッキ膜を形成した以外は、比較例1と同様にして保護膜を持つ永久磁石を製造し、同様な試験を行った。結果を表2に示す。

【0063】比較例3

*

* 永久磁石素体の表面に電解ニッケルメッキ膜を単独で15μmの厚みで形成した以外は、実施例1と同様にして保護膜を持つ永久磁石を製造し、同様な試験を行った。結果を表2に示す。

【0064】評価

表2に示すように、比較例1～3に比較して、実施例1～4では、300℃加熱後の総磁束の低下がほとんど無い。これは、比較例では、磁石素体とメッキ被膜との熱膨張の差により、加熱した際に、素体とメッキ膜との界面でストレスによる素体の歪みが発生し、磁気特性が低下すると考えられる。

【0065】また、表2に示すように、比較例に比較して、実施例では、引き剥がし力が大きく、密着性が強いことが確認できた。さらに、表2に示すように、実施例では、サビまたはフクレなどの発生はないことが確認できた。また、実施例3および4の結果から、本発明に係る特殊メッキ浴を用いたメッキ膜は、厚みが1μmでも効果があることが確認できた。

【0066】

20 【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、密着性に優れた保護膜が成膜され、耐食性および耐熱性に優れた磁石を製造する方法を実現することができる。また、たとえば希土類磁石などのように、保護膜の形成が困難な素体の表面に、密着性に優れた保護膜を形成するための表面処理方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

Fターム(参考)

H 01 F 41/02

H 01 F 41/02

G

Fターム(参考) 4K023 AA12 AA19 BA06 BA08 BA11

BA12 BA25 CB07 DA02

4K024 AA03 AA09 AB02 BA02 BB14

CA01 CA01 GA04

4K044 AA02 AB08 BA06 BB03 BC02

BC05 BC11 CA18

5E040 AA04 BC01 BC08 BD01 CA01

HB14

5E052 CC03 CD04 CE04 CF01 CG07

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-295091

(43)Date of publication of application : 26.10.2001

(51)Int.Cl.

C25D 3/38
C23C 28/00
C25D 5/26
C25D 7/00
H01F 1/08
H01F 41/02

(21)Application number : 2000-106411

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 07.04.2000

(72)Inventor : HATTA MASAATSU
YAJIMA KOICHI

(54) SURFACE-TREATING METHOD AND METHOD FOR MANUFACTURING MAGNET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a magnet with a highly adhesive protective film deposited thereon and excellent in resistance to corrosion and heat and to provide a surface-treating method for depositing the protective film excellent in adhesion on the surface of a material such as a rare-earth magnet where it is difficult to deposit a protective film.

SOLUTION: The surface of a magnet containing rare-earth elements is electroplated by the use of a copper plating solution containing at least a copper salt compound, a phosphorus compound, an aliphatic phosphonic acid compound and a hydroxide to deposit a first protective film consisting of a copper coating film, and then a second protective film is deposited on the first protective film to manufacture the permanent magnet.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3614754

[Date of registration] 12.11.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The surface treatment approach of the magnet characterized by forming the 1st protective coat which performs electrolytic plating on the front face of the magnet containing rare earth using a copper salt compound, phosphorus compounds, an aliphatic series phosphonic acid compound, and the coppering liquid that contains a hydroxylation salt at least, and changes from a copper coat to it.

[Claim 2] The surface treatment approach of the material characterized by forming the 1st protective coat which performs electrolytic plating on the front face of the material which has a negative expansion coefficient in the predetermined direction using a copper salt compound, phosphorus compounds, an aliphatic series phosphonic acid compound, and the coppering liquid that contains a hydroxylation salt at least, and changes from a copper coat to it.

[Claim 3] The magnetic manufacture approach of having the process which forms the 1st protective coat which performs electrolytic plating on the front face of the magnet containing rare earth using a copper salt compound, phosphorus compounds, an aliphatic series phosphonic acid compound, and the coppering liquid that contains a hydroxylation salt at least, and changes from a copper coat to it, and the process which forms the 2nd protective coat on the front face of said 1st protective coat.

[Claim 4] The magnetic manufacture approach of having the process which forms the 1st protective coat which performs electrolytic plating on the front face of the magnet which has a negative expansion coefficient in the predetermined direction using a copper salt compound, phosphorus compounds, an aliphatic series phosphonic acid compound, and the coppering liquid that contains a hydroxylation salt at least, and changes from a copper coat to it, and the process which forms the 2nd protective coat on the front face of said 1st protective coat.

[Claim 5] The manufacture approach of a magnet according to claim 3 or 4 that said 2nd protective coat is metal plating film.

[Claim 6] The manufacture approach of the magnet according to claim 3 or 4 which forms said 2nd protective coat by forming a copper coat by the copper pyrophosphate plating bath or the cyaniding coppering bath on said 1st protective coat.

[Claim 7] The manufacture approach of the magnet according to claim 3 or 4 which forms said 2nd protective coat by forming other copper coats and forming the metal plating film in the front face of this copper coat by the copper pyrophosphate plating bath or the cyaniding coppering bath on said 1st protective coat.

[Claim 8] Said 2nd protective coat is the manufacture approach of the magnet according to claim 3 or 4 which is a resin coat.

[Claim 9] The manufacture approach of a magnet according to claim 3 to 8 that said magnet is a R-Fe-B system rare earth magnet containing R (however, more than a kind of the rare earth elements in which R contains Y), Fe, and B.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The surface treatment approach and the magnetic manufacture approach are started, the protective coat excellent in adhesion is formed in more detail, and this invention relates to the approach of manufacturing the magnet excellent in corrosion resistance and thermal resistance, and the surface treatment approach for formation of a protective coat to form the protective coat excellent in adhesion in the front face of a difficult material like a rare earth magnet.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a highly efficient permanent magnet, the Sm-Co system rare earth permanent magnet by powder-metallurgy processing is mass-produced. However, this permanent magnet has the technical problem are expensive, from using Sm and Co expensive as a raw material.

[0003] In rare earth, rare earth elements with a small atomic weight, for example, a cerium (Ce), a praseodymium (Pr), and neodymium (Nd) exist in abundance, and its price is comparatively cheaper than samarium (Sm). Moreover, iron (Fe) is cheap.

[0004] Then, the Sm-Co system rare earth permanent magnet and the Nd-Fe-B system rare earth permanent magnet which has the magnetic engine performance more than an EQC are developed and put in practical use using the recent years comparatively cheap raw material.

[0005] However, since this permanent magnet contains the rare earth elements and iron which are easy to oxidize as a principal component, corrosion resistance is comparatively low and degradation, dispersion, etc. of the engine performance have been a technical problem.

[0006] Then, various approaches are proposed in order to improve the corrosion resistance of this kind of rare earth (R) permanent magnet. For example, at JP,60-54406,A, the oxide generated on a front face is controlled by giving an oxidation-resistant plating coat to the front face of a R-Fe-B system permanent magnet. With the technique shown in this official report, Cu+nickel plating is used and, specifically, cyaniding Cu-enriched liquid is used as a Cu substrate. The permanent magnet which performed such processing is very effective in stabilization of output characteristics, and improvement in dependability, when it excels in oxidation resistance and includes in a magnetic circuit etc.

[0007] Moreover, electrolytic plating is performed to a R-Fe-B system permanent magnet in the alkaline bath using the water solution which extracted dissolved oxygen (specifically, copper pyrophosphate plating is used), and it is plating with JP,1-286407,A on the surface of the magnet to it. In this case, it is possible to obtain the magnet which the good plating film of adhesion is formed in a magnet front face, and is excellent in corrosion resistance, and is not inferior in magnetic properties.

[0008] Furthermore, at JP,8-3763,A, non-electrolyzed Cu plating, electric Cu plating, and electric nickel-P alloy plating can be performed one by one on the surface of a magnet, and the corrosion resistance of a R-Fe-B system permanent magnet can be remarkably raised by making a plating coat into multilayers.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As a plating bath, copper pyrophosphate is used by JP,1-286407,A at JP,60-54406,A mentioned above using cyaniding copper. Especially in the barrel plating method, the large R-Fe-B system permanent magnet of an ionization tendency will dissolve plating using copper pyrophosphate by immersion from Cu, and, instead, the copper ion in plating liquid will be returned. For this reason, copper does not form membranes as film by the permutation deposit reaction which deposits as a metal on the front face of a R-Fe-B system magnet.

[0010] Moreover, although membrane formation is carried out in plating using cyaniding copper, the adhesion of the film and an element assembly is weak. Therefore, in Cu+ metal plating which performed metal plating on electrolysis Cu plating of cyaniding copper, it becomes an element assembly and the bad coat of the adhesion of the plating film. Moreover, if cyaniding coppering liquid does not plan a certain preventive measure, it has a possibility of having a bad influence on an environment.

[0011] Moreover, in JP,8-3763,A, although non-electric-field Cu plating is used, hydrogen generates non-electrolyzed Cu plating during plating. A Nd-Fe-B system permanent magnet has the property which stiffens by hydrogen, and with the hydrogen gas generated during plating, destruction of a material takes place and it cannot obtain the good plating film of sealing nature. Moreover, membranous adhesion is weak by the same reason. Therefore, also when metal plating is performed on non-electrolyzed Cu plating, while a technical problem is in corrosion resistance, the good coat of the adhesion of an element assembly and the plating film cannot be obtained.

[0012] Furthermore, unlike other permanent magnets, a Nd-Fe-B system permanent magnet has a negative expansion coefficient in the direction perpendicular to C shaft, and is in the inclination contracted with the rise of temperature. For this reason, from the difference in the expansion coefficient of a magnet and the plating film, the permanent magnet covered with the plating film formed by the conventional approach caused degradation of magnetic properties by the temperature change, and the problem was in thermal resistance.

[0013] It is made in view of such the actual condition, the protective coat excellent in adhesion is formed, and this invention aims at offering the approach of manufacturing the magnet excellent in corrosion resistance and thermal resistance, and the surface treatment approach for formation of a protective coat forming the protective coat excellent in adhesion in the front face of a difficult material like a rare earth magnet.

[0014]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. came to complete a header and this invention for the ability of formation of a protective coat to form the protective coat excellent in adhesion in the front face of materials, such as a difficult magnet, by forming the protective coat excellent in adhesion, and performing electrolytic plating using the plating bath of a specific presentation, as a

result of examining wholeheartedly the magnet excellent in corrosion resistance and thermal resistance.

[0015] That is, the surface treatment approach of the magnet concerning this invention is characterized by forming the 1st protective coat which performs electrolytic plating on the front face of the magnet containing rare earth using a copper salt compound, phosphorus compounds, an aliphatic series phosphonic acid compound, and the coppering liquid that contains a hydroxylation salt at least, and changes from a copper coat to it.

[0016] Moreover, the surface treatment approach of the material concerning this invention is characterized by forming the 1st protective coat which performs electrolytic plating on the front face of the material which has a negative expansion coefficient in the predetermined direction using a copper salt compound, phosphorus compounds, an aliphatic series phosphonic acid compound, and the coppering liquid that contains a hydroxylation salt at least, and changes from a copper coat to it.

[0017] Especially as a material with which the surface treatment approach of the material concerning this invention is applied, although not limited, in the case of a R-Fe-B system permanent magnet, effectiveness is large. Moreover, it is applicable to Tb-Fe system magnetostriction material etc.

[0018] The manufacture approach of the magnet concerning the 1st viewpoint of this invention has the process which forms the 1st protective coat which performs electrolytic plating on the front face of the magnet containing rare earth using a copper salt compound, phosphorus compounds, an aliphatic series phosphonic acid compound, and the coppering liquid that contains a hydroxylation salt at least, and changes from a copper coat to it, and the process which forms the 2nd protective coat on the front face of said 1st protective coat.

[0019] The manufacture approach of the magnet concerning the 2nd viewpoint of this invention has the process which forms the 1st protective coat which performs electrolytic plating on the front face of the magnet which has a negative expansion coefficient in the predetermined direction using a copper salt compound, phosphorus compounds, an aliphatic series phosphonic acid compound, and the coppering liquid that contains a hydroxylation salt at least, and changes from a copper coat to it, and the process which forms the 2nd protective coat on the front face of said 1st protective coat.

[0020] Especially as said 2nd protective coat, it may not be limited but you may be the metal plating film. Or the copper coat formed on said 1st protective coat of the copper-sulfate plating bath, the copper pyrophosphate plating bath, or the cyaniding coppering bath is sufficient as the 2nd protective coat. The multilayers which formed other copper coats and formed the metal plating film in the front face of this copper coat on said 1st protective coat by the copper-sulfate plating bath, the copper pyrophosphate plating bath, or the cyaniding coppering bath are sufficient as the 2nd protective coat further again. A resin coat is sufficient as the 2nd protective coat further again.

[0021] Especially effectiveness is large when it is a R-Fe-B system rare earth magnet containing R (however, more than a kind of the rare earth elements in which R contains Y), Fe, and B especially as a magnet with which the approach of this invention is applied, although not limited. The example of representation of a R-Fe-B system rare earth magnet is a Nd-Fe-B system rare earth magnet.

[0022] In the approach of this invention, the coppering bath for forming the 1st protective coat has the desirable coppering bath which contains 1. in 10-20g /as copper, and contains 1. in 2-6g /as Lynn.

[0023] Especially as a concrete application of the permanent magnet obtained by the manufacture approach of this invention, although not limited, it is suitably used as the components of an automobile, an industrial machine, etc. of which thermal resistance and temperature-proof variability are required as a service condition, or components (for example, resin molding of the magnet is carried out) of which thermal resistance is required in the manufacture process of components. Moreover, it has good magnetic properties that especially the permanent magnet obtained by the manufacture approach of this invention has a thin configuration etc., even when the specific surface area to weight is large.

[0024]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained based on an operation gestalt. This operation gestalt explains the manufacture approach of a permanent magnet excellent in corrosion resistance and thermal resistance.

[0025] In a permanent magnet book operation gestalt, the permanent magnet with which a protective coat is formed in a front face is a R-Fe-B system rare earth magnet containing R (however, more than a kind of the rare earth elements in which R contains Y), Fe, and B.

[0026] the content of R, Fe, and B -- $R \leq 5.5 \text{ atom } \% \leq 30 \text{ atom } \%$, $42 \text{ atom } \% \leq \text{Fe} \leq 90 \text{ atom } \%$, and $B \leq 2 \text{ atom } \% \leq 28 \text{ atom } \%$ -- it comes out and a certain thing is desirable.

[0027] When manufacturing especially a permanent magnet object with a sintering process, it is desirable that it is the following presentation. As rare earth elements R, at least one sort or the thing containing one or more sorts in La, Sm, Ce, Gd, Er, Eu, Pm, Tm, Yb, and Y is still more desirable among Nd, Pr, Ho, and Tb. In addition, when using two or more sorts of elements as R, mixture, such as a misch metal, can also be used as a raw material.

[0028] As for the content of R, it is desirable that it is 5.5 to 30 atom %. if there are too few contents of R, since the magnetic crystal structure will serve as a cubic organization of the same structure as alpha-iron, if many [high holding power (iHc) is not acquired and / too] -- R -- a rich nonmagnetic phase increases and a residual magnetic flux density (Br) falls.

[0029] As for the content of Fe, it is desirable that it is 42 to 90 atom %. If there are too few contents of Fe, Br will fall, and if many [too], iHc will fall.

[0030] As for the content of B, it is desirable that it is two to 28 atom %. if there are too few contents of B, since a magnetic crystal structure will serve as a rhombohedron organization, if many [iHc is inadequate and / too] -- B -- since a rich nonmagnetic phase increases, Br falls.

[0031] In addition, the temperature characteristic can be improved by permuting a part of Fe by Co, without spoiling magnetic properties. In this case, since magnetic properties will deteriorate if the amount of Co permutations exceeds 50% of Fe, as for the amount of Co permutations, considering as 50% or less is desirable.

[0032] Moreover, nickel, Si, aluminum, Cu, calcium, etc. may contain the whole below 3 atom % as an unescapable impurity besides R, Fe, and B.

[0033] Furthermore, improvement and low-cost-izing of productivity are realizable by permuting a part of B by one or more sorts in C, P, S, and Cu. In this case, as for the amount of permutations, it is desirable that it is below the whole 4 atom %. Moreover, one or more sorts, such as aluminum, Ti, V, Cr, Mn, Bi, Nb, Ta, Mo, W, Sb, germanium, Sn, Zr, nickel, Si, and Hf, may be added for improvement in coercive force, improvement in productivity, and low-cost-izing. In this case, as for an addition, it is desirable to carry out to below 10 atom % with the grand total.

[0034] The permanent magnet in this operation gestalt has the main phase of the crystal structure of tetragonal system substantially. As for the particle size of this main phase, it is desirable that it is about 1-100 micrometers. And 1 - 50% of nonmagnetic phase is usually included by the volume ratio.

[0035] As for the above permanent magnet objects, being manufactured by sintering process which is described below is desirable.

First, the alloy of a desired presentation is cast and an ingot is obtained. Coarse grinding of the obtained ingot is carried out to the particle size of about 10-100 micrometers with a stamp mill etc., and, subsequently to the particle size of about 0.5-5 micrometers, it pulverizes with a ball mill etc.

[0036] The obtained powder is preferably fabricated all over a magnetic field. In this case, it is desirable that magnetic field strength is 790 or more kA/m, and compacting pressure is 100 - 500MPa extent.

[0037] At 1000-1200 degrees C, the acquired Plastic solid is sintered for 0.5 to 5 hours, and is quenched. In addition, as for a sintered atmosphere, it is desirable that they are inert gas ambient atmospheres, such as Ar gas. Then, heat treatment (aging treatment) is preferably performed at 500-900 degrees C in an inert gas ambient atmosphere for 1 to 5 hours. Thus, although the manufactured permanent magnet is excellent in especially magnetic properties when R is Nd, having a negative expansion coefficient in the direction perpendicular to C shaft is known. A protective coat is formed in the front face of this permanent magnet by the approach shown below.

[0038] **** of a protective coat -- electrolytic plating is first performed on the surface of a magnet using a copper salt compound, phosphorus compounds, an aliphatic series phosphonic acid compound, and the coppering liquid that contains a hydroxylation salt at least, and the 1st protective coat which consists of a copper coat is formed.

[0039] Especially as a copper salt compound, although not limited, a copper sulfate, copper pyrophosphate, a copper chloride, phosphonic acid copper, etc. are illustrated, for example. Especially as phosphorus compounds, although not limited, phosphoric-acid copper, a potassium pyrophosphate, sodium phosphate, calcium phosphate, etc. are illustrated, for example. Especially as an aliphatic series phosphonic acid compound, although not limited, a phosphonic acid organic compound, a phosphonic acid alkali metal compound, and a phosphonic acid transition-metals compound are illustrated, for example. Especially as a hydroxylation salt, although not limited, a potassium hydroxide, a sodium hydroxide, a calcium hydroxide, etc. are illustrated, for example.

[0040] The coppering bath for forming the 1st protective coat has the desirable water solution which contains l. in 10-20g /as copper, and contains l. in 2-6g /as Lynn. Moreover, this coppering bath contains l. in 10-20g /as an aliphatic series phosphonic acid compound, and contains l. in 50-100g /as a hydroxylation salt. Moreover, the brightener may be contained in this coppering bath in the 0-10ml [l.] range. Especially as a brightener, although not limited, an organic compound, an amino acid compound, a phosphonic acid compound, etc. are illustrated, for example.

[0041] The pHs of this coppering bath are 9.5-10.5 preferably [it is desirable and] to 8-12, and a pan. Moreover, the temperature of a plating bath is 55-65 degrees C preferably. Although especially the technique of plating is not limited, its barrel plating method is desirable. Especially the current density at the time of plating is 0 - 5 A/dm², although not limited. Extent is desirable and the thickness of the 1st protective coat formed by this coppering has desirable about 0.1-15.0 micrometers. When the thickness of the 1st protective coat is too small, the operation effectiveness of this invention is small, and it is not economical if too thick. Thus, a substitution reaction cannot occur easily to a magnet material at the time of plating, and the 1st formed protective coat is good film of adhesion.

[0042] The 2nd protective coat is formed in the front face of a permanent magnet in which the 1st protective coat was formed next. Especially as the 2nd protective coat, although not limited, it is constituted from multilayers with the electrolysis nickel-plating film or the copper pyrophosphate plating film, and the electrolysis nickel-plating film by this operation gestalt.

[0043] When forming the electrolysis nickel-plating film, it is desirable to use the barrel plating method and it is desirable to use the plating bath of the following presentation as the plating bath. It is desirable that 150-500g [l.] /and nickel bromide are included for nickel amiosulfonate, and 30-50g [l.] /and 0-6ml /of brighteners are included for 1-10g [l.] /and boric acid in this plating bath l. the pH of this plating bath -- desirable -- 3.5-6.0 -- it is 4.0-5.0 still more preferably, and that temperature is 40-50 degrees C preferably.

[0044] When forming the copper pyrophosphate plating film, it is desirable to use the barrel plating method and it is desirable to use the plating bath of the following presentation as the plating bath. It is desirable that 60-110g [l.] /and a potassium pyrophosphate are included for copper pyrophosphate 3 hydrate, and 1-7g [l.] /and 0-5ml /of brighteners are included for 200-500g [l.] /and ammonia in this plating bath l. the pH of this plating bath -- desirable -- 8.0-11.0 -- it is 8.5-9.5 still more preferably, and that temperature is 50-60 degrees C preferably.

[0045] As for the thickness of the 2nd protective coat, it is desirable that they are about 0.1 to 15 times of the thickness of the 1st protective coat.

[0046] The permanent magnet concerning this operation gestalt in which the 1st protective coat and the 2nd protective coat were formed is excellent in the adhesion of a protective coat, and corrosion resistance and its thermal resistance improve.

[0047] in addition, this invention is not limited to the operation gestalt mentioned above, within the limits of this invention, can be boiled variously and can be changed. For example, in this invention, you may be not only the plating film but resin film, paint film, etc. which were mentioned above as the 2nd protective coat.

[0048]

[Example] Hereafter, although this invention is explained based on a still more detailed example, this invention is not limited to these examples.

[0049] Heat treatment was performed at 600 degrees C in Ar ambient atmosphere for 2 hours, the sintered compact with the presentation of 14Nd-1Dy-7B-78Fe (a figure is an atomic ratio) created with example 1 powder-metallurgy processing was processed into the magnitude of 56x40x8 (mm), it beveled by barrel finishing processing further, and the permanent magnet element assembly was obtained.

[0050] Subsequently, after alkaline cleaning liquid's having performed the sample of this permanent magnet element assembly, activating the front face with the nitric-acid solution after washing and rinsing well, it plated as follows and the 1st protective coat was first formed in the front face of a permanent magnet element assembly.

[0051] As a plating bath for forming the 1st protective coat, the special preparation plating bath shown in the following table 1 was used. The organic compound was used as a brightener, using a phosphonic acid organic compound as an aliphatic series phosphonic acid compound, using potassium phosphate as phosphorus compounds, using a copper chloride as a copper salt compound. Plating current density is 1 A/dm² on the average. It was the following. The thickness of the 1st obtained protective coat was 5 micrometers.

[0052] Next, the electrolysis nickel-plating film was formed in the front face of the 1st protective coat as the 2nd protective coat. The electrolysis nickel-plating film was performed using the electrolysis nickel-plating bath shown in Table 1. The thickness of the electrolysis nickel-plating film was 5 micrometers.

[0053]

[Table 1]

電解Niメッキ浴	ピロリン酸銅メッキ浴	青化銅メッキ浴	特殊調合メッキ浴
スルファミン酸Ni 380 g/L	ピロリン酸銅 3水和物 85 g/L	青化銅 28 g/L	銅塩化合物、リン化合物、 脂肪酸ホスホン 酸化合物等の水溶液 333 ml/L
臭化Ni 5 g/L	ピロリン酸カリウム 300 g/L	青化ナトリウム 35 g/L	水酸化カリウム 75 g/L
硼酸 40 g/L	アンモニア 3 ml/L	炭酸化ナトリウム	光沢剤 2.5 ml/L
光沢剤 1 ml/L	光沢剤 0.3 ml/L	ロシエル塩 45 g/L	
PH 4.0~5.0 温度 40~50℃ バレルメッキ法	PH 8.5~9.5 温度 50~60℃ バレルメッキ法	PH 12~13 温度 60~65℃ バレルメッキ法	PH 9.5~10.5 温度 55~65℃ バレルメッキ法

[0054] Thus, after leaving the Nd-Fe-B system magnet concerning the acquired example 1 in the 300-degree C thermostat for 1 hour or more and heating it to it, it cooled naturally to the room temperature. In this way, the both sides of the magnet heated once and the magnet which is not heated at all were magnetized to the saturation state, total magnetic flux was measured, and the decreasing rate (property decreasing rate) of total magnetic flux was investigated. The property decreasing rate was 0.01% as shown in the following table 2.

[0055] Moreover, the break with a depth [of 30-40 micrometers] and a die length of 20-30mm was put into 2 parallel by width of face of 10mm, one end of a break was connected with the break of the same depth to the front face of the Nd-Fe-B system magnet concerning an example 1, it tore off at the time of tearing off only the plating film perpendicularly from the part, and the force was measured. As it tore off and the force was shown in Table 2, they were 50 or more MPas.

[0056] Furthermore, when a corrosion-resistant test was carried out in P.C.T. (pressure-cooker test: 120 degrees C, 100%RH, 2atm), as the Nd-Fe-B system magnet concerning an example 1 was shown in Table 2, there was no generating of rust or blistering about 20 samples.

[0057]

[Table 2]

メッキ条件		300℃加熱後の特性 低下率 (%) (耐熱性)	引き剥がし力 (密着性) (MPa)	耐食性 (P.C.T試験 後の状態)
実施例 1	5 + 5 μ m	0.01	> 50	サビ、フクレ無し
実施例 2	10 + 5 μ m	0.01	> 50	サビ、フクレ無し
実施例 3	1 + 4 + 5 μ m	0	> 50	サビ、フクレ無し
実施例 4	1 + 9 + 5 μ m	0	> 50	サビ、フクレ無し
比較例 1	5 + 5 μ m	1.0	20	フクレ発生
比較例 2	10 + 5 μ m	1.0	20	フクレ発生
比較例 3	15 μ m	4	15	サビ、フクレ無し

[0058] Except having set thickness of the example 2 1st protective coat to 10 micrometers, the permanent magnet which has a protective coat like an example 1 was manufactured, and the same trial was performed. A result is shown in Table 2.

[0059] Thickness of the example 3 1st protective coat was set to 1 micrometer, as the 2nd protective coat, except having formed the multilayers of the 4 micrometers copper pyrophosphate plating film and the 5-micrometer electrolysis nickel-plating film, the permanent magnet which has a protective coat like an example 1 was manufactured on the front face, and the same trial was performed

on it. A result is shown in Table 2. In addition, the copper pyrophosphate plating bath shown in Table 1 was used for the plating bath for forming the copper pyrophosphate plating film.

[0060] Except having used the copper pyrophosphate plating film of 44 micrometers of examples as the 9-micrometer copper pyrophosphate plating film, the permanent magnet which has a protective coat like an example 3 was manufactured, and the same trial was performed. A result is shown in Table 2.

[0061] Except having formed the 5-micrometer cyaniding coppering film using the cyaniding coppering bath shown in Table 1 as a plating bath for forming the example of comparison 1 1st protective coat, and having formed the 5-micrometer electrolysis nickel-plating film in the front face as the 2nd protective coat, the permanent magnet which has a protective coat like an example 1 was manufactured, and the same trial was performed. A result is shown in Table 2.

[0062] Except having formed the 10-micrometer cyaniding coppering film instead of the cyaniding coppering film of 25 micrometers of examples of a comparison, the permanent magnet which has a protective coat like the example 1 of a comparison was manufactured, and the same trial was performed. A result is shown in Table 2.

[0063] Except having formed the electrolysis nickel-plating film in the front face of an example of comparison 3 permanent-magnet element assembly by the thickness of 15 micrometers independently, the permanent magnet which has a protective coat like an example 1 was manufactured, and the same trial was performed. A result is shown in Table 2.

[0064] As shown in the evaluation table 2, as compared with the examples 1-3 of a comparison, there is almost no fall of the total magnetic flux after 300-degree-C heating in the examples 1-4. In the example of a comparison, according to the difference of the thermal expansion of a magnet element assembly and a plating coat, when it heats, distortion of the element assembly by stress occurs in the interface of an element assembly and the plating film, and this is considered that magnetic properties fall.

[0065] Moreover, as shown in Table 2, as compared with the example of a comparison, in the example, it tore off and has checked that the force was large and the adhesion force was strong. Furthermore, as shown in Table 2, in the example, it has checked that there was no generating of rust or blistering. Moreover, the plating film using the special plating bath concerning this invention has checked that thickness had at least 1 micrometer of effectiveness from the result of examples 3 and 4.

[0066]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the protective coat excellent in adhesion is formed and the approach of manufacturing the magnet excellent in corrosion resistance and thermal resistance can be realized. Moreover, the surface treatment approach for formation of a protective coat to form the protective coat excellent in adhesion in the front face of a difficult material, for example like a rare earth magnet can be offered.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.